

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-161376

(43)Date of publication of application : 15.12.1980

(51)Int.Cl.

H01M 4/60  
H01M 4/06  
// H01M 6/06  
H01M 6/14  
H01M 6/18

(21)Application number : 54-069733

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 04.06.1979

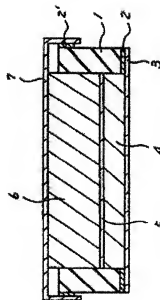
(72)Inventor : MIZOGUCHI KATSUHIRO  
KIZAKI TAKASHI  
SUZUKI TETSUO  
SANADA KUKI  
IWAMURA TADAROU  
MATSUBAYASHI TOSHIO  
TANABE KIICHI  
KAWAMURA TAKURO

(54) CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cell of a high energy density by using an organic compound, e.g., pyrene-quinone, perillene-diquinone, etc., as the positive electrode active material of a cell using an alkali or alkaline earth metal as a negative electrode active material.

CONSTITUTION: The stainless steel bottom plate 3 serving as a negative electrode is welded to the bottom of the ceramic ring 1 through the Kovar ring 2. The container is filled with the negative electrode active material of an alkali or alkaline earth metal, e.g., lithium, and then on the active material 4, the positive electrode active material is provided through the separator or solid electrolyte layer 5 impregnated with an electrolyte solution. Then, the container is covered with the stainless steel cover 7 and then air-tightly sealed up through the Kovar ring 2' to form a cell. The positive electrode active material 6 used in such a cell includes pyrene-1,6-quinone, pyrene-1,8-quinone, pyrene-1,10-quinone, perillene-1,6,7,12-diquinone, or the derivatives of these.



⑨ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
 昭55—161376

⑫ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	⑬ 公開
H 01 M 4/60		2117—5H	昭和55年(1980)12月15日
4/06		6821—5H	
# H 01 M 6/06		6821—5H	発明の数 3
6/14		6821—5H	審査請求 未請求
6/18		6821—5H	

(全 7 頁)

## ⑭ 電 池

⑯ 特 願 昭54—69733  
 ⑰ 出 願 昭54(1979)6月4日  
 ⑱ 発 明 者 溝口勝大  
 東京都港区芝五丁目33番1号日  
 本電気株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 木崎善志  
 東京都港区芝五丁目33番1号日  
 本電気株式会社内  
 ⑳ 発 明 者 鈴木哲雄  
 東京都港区芝五丁目33番1号日

本電気株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 真田基  
 東京都港区芝五丁目33番1号日  
 本電気株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 岩村匡郎  
 東京都港区芝五丁目33番1号日  
 本電気株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 日本電気株式会社  
 東京都港区芝五丁目33番1号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 内原晋  
 最終頁に続く

## 要 綱 書

1. 発明の名称  
電 池

## 2. 特許請求の範囲

1. アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの合金を含む合金を腐蝕性物質とし、腐蝕性物質と前記腐蝕性物質との間に腐蝕性物質を介在させた電池において、前記腐蝕性物質としてビレン—1,6—キノリン; ビレン—1,8—キノリン; ビレン—1,10—キノリン; ペリレン—1,6,7,12—ジキノリン又はこれらの誘導体を用いたことを特徴とする電池。

2. アルカリ金属を腐蝕性物質とし、腐蝕性物質と前記腐蝕性物質との間に腐蝕性物質を介在させた電池において、前記腐蝕性物質としてビレン—1,6—キノリン; ビレン—1,8—キノリン; ビレン—1,10—キノリン; ペリレン—1,6,7,12—ジキノリン又はこれらの誘導体を用いたことを特徴とする電池。

— 1 —

3. アルカリ金属を腐蝕性物質とし、腐蝕性物質と前記腐蝕性物質との間に腐蝕性物質を介在させた電池において、前記腐蝕性物質としてビレン—1,6—キノリン; ビレン—1,8—キノリン; ビレン—1,10—キノリン; ペリレン—1,6,7,12—ジキノリン又はこれらの誘導体を用いたことを特徴とする電池。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は電池に関し、とくに有機物を腐蝕性物質とする電池に関する。

従来の電池は、腐蝕性物質の材料として、Ag, Hg 等が用いられていた。従って Ag を素材として Ag<sub>2</sub>O を腐蝕性物質とした酸化銀電池は、Ag が希少金属であり資源に乏しいものである、非電化系として工業的に将来性が懸念されている。また資源上から比較的に入手し易い Hg の化合物である HgO を腐蝕性物質とした水銀電池は、実用性に劣る場合に公害問題がある。従って広く民生

— 2 —

— 365 —

電子機器に使用した場合、回収する困難さのため、工業的に好ましくない電池である。また蓄電エネルギー密度に制しては酸化銀電池、水素電池では電子機器の小形・薄型軽量化の要求を満たさない。さらに高エネルギー密度の電池が要求されている。

本発明の目的は、上記欠点を除き、資源が充分にあり将来石油の心配および価格上昇の心配が少なく、かつ公害問題の心配がなくさらにエネルギー密度の大きい薄板形物質を有する新鋭な電池を提供することにある。

本発明によればアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活性物質とし、一般式



(式中の  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  は同一もしくは異なり、水素またはシアノ基のいずれかを表す)。

- 3 -

(式中の  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  は同一もしくは異なり、水素またはシアノ基のいずれかを表す)、で示されるピレン-1,8-キノロン又はその誘導体を陽極活性物質とし、電解質溶液を前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に介在させたことを特徴とする電池が得られる。

とくに本発明によればアルカリ金属を陰極活性物質とし、上記第2番目に示された一般式で示されるピレン-1,8-キノロン又はその誘導体を陽極活性物質とし、前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に、固体電解質又は前記陰極活性物質と陽極活性物質との反応によって生成したピレン-1,8-キノロン又はその誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特徴とする固体電池が得られる。

そしてさらに本発明によればアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活性物質とし、一般式



- 5 -

特開第55-161376(公)

いづれかを表す)、で示されるピレン-1,6-キノロン又はその誘導体を陽極活性物質とし、電解質溶液を前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に介在させたことを特徴とする電池が得られる。

また本発明によればアルカリ金属を陰極活性物質とし、上記一般式で示されるピレン-1,6-キノロン又はその誘導体を陽極活性物質とし、前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に、固体電解質又は前記陰極活性物質と陽極活性物質との反応によって生成したピレン-1,6-キノロン又はその誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特徴とする固体電池が得られる。

さらに本発明によればアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活性物質とし、一般式



- 4 -

(式中の  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  は同一もしくは異なり、水素、シアノ基のいずれかを表す)、で示されるピレン-1,10-キノロン又はその誘導体を陽極活性物質とし、電解質溶液を前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に介在させたことを特徴とする電池が得られる。

そしてまた本発明によればアルカリ金属を陰極活性物質とし、上記第3番目に示された一般式で示されるピレン-1,10-キノロン又はその誘導体を陽極活性物質とし、前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に、固体電解質又は前記陰極活性物質と陽極活性物質との反応によって生成したピレン-1,10-キノロン又はその誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特徴とする固体電池が得られる。

またさらに本発明によればアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活性物質とし、一般式

以下 余白

- 6 -

-366-



(式中の  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  は同一もしくは異なり、水素、またはシノ基のいずれかを表す)、で示されるペリレン-1,6,7,12-ジキノン又はその誘導体を陽極物質とし、電解質溶液を前記陰極物質と陽極物質との間に介在させたことを特徴とする電池が得られる。

またとくに本発明によればアルカリ金属を陰極物質とし、上記第4項目に示された一般式で示されるペリレン-1,6,7,12-ジキノン又はその誘導体を陽極物質とし、前記陰極物質と陽極物質との間に、固体電解質又は前記陰極物質と陽極物質との反応によって生成したペリレン-1,6,7,12-ジキノン又はその誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特

- 7 -

陽極物質5の代表例は第1〜4表の通りである。

番号	名 称	構造式
1-1	ピレン-1,8-キノン	
1-2	3,4,5,8,9,10-ヘキサシアノピレン, 1,6-キノン	

第 1 表

番号	名 称	構造式
2-1	ピレン-1,8-キノン	
2-2	3,4,5,8,9,10-ヘキサシアノピレン, 1,8-キノン	

第 2 表

- 9 -

特開55-151376 (3)

徴とする固体電池が得られる。

以下本発明の電池の構成を断面を用いて説明する。

図1図は本発明の電池の断面的構成を示す断面図である。セパレータ製リング1の端面に陰極となるステンレス鋼製基板3をロバール製リング2を介して接合する。このようにして形成された腔室内のステンレス鋼製基板3の上に陰極物質4を充填する。この陰極物質4上には電解質層5を介して陽極活性物質が設けられる。以下では、電解質層5として電解質溶液を採用する場合(Ⅰ)と、固体電解質を採用する場合(Ⅱ)と、陰極物質4に陽極物質6との反応によって生成した固体電解質を採用する場合(Ⅲ)との3通りについてそれぞれ実施例で説明する。なお、陰極物質4としては、上記(Ⅰ)(Ⅱ)の場合にはアルカリ金属が選ばれ、(Ⅲ)の場合にはアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはこれら金属を含む合金の中から選ばれる。充填される陽極活性物質の形状は粉末状でも板状でもさしつかえない。

- 8 -

番号	名 称	構造式
3-1	ピレン-1,10-キノン	
3-2	3,4,5,6,7,9-ヘキサシアノピレン, 1,10-キノン	

第 3 表

番号	名 称	構造式
4-1	ペリレン-1,6,7,12-ジキノン	
4-2	3,4,5,8,9,11-ヘキサシアノペリレン, 1,6,7,12-ジキノン	

第 4 表

- 10 -

## [I-A]

まず、電解質層5として、電解質面版を用いた場合の一実施例を説明する。

直径23mm、厚さ0.2mmのステンレス鋼製底板3の高縁の周止部分に無電解ニッケルめっきを施しておき、また外径24.0mm、内径23.6mm、厚さ0.2mmのステンレス鋼製蓋7の内側周縁の周止部分にも無電解ニッケルめっきを施しておく。

外径23mm、内径20mm、高さ1.2mmのセパレーティング1の両周縁部にメタライズしてコパール製リング22'をろう付したものを用意し、コパール製リング2とステンレス鋼製底版3をシム部接する。

上述のように形成した容器内に外径20mm、厚さ0.3mmの陰極活物質4(Li, Zn, Mg)を充填する。

次に多孔質ポリプロピレン不織布(外径20mm厚さ0.3mm)のセパレータ6を陰極活物質4の上に被ける。このセパレータ6に電解質の溶液を含ませる。本実施例では無機活物質4として、Li,

-11-

また、下記各表における電圧は、初期の起電力を示し、電流は、初期の最大閉路電流を示す。

第1-1表

無機活物質番号	陰極活物質	電圧(V)	電流(mA)
1-1	Li	2.7	9
1-1	Zn	0.9	47
1-1	Mg	1.5	8
1-2	Li	2.8	18
1-2	Zn	0.9	52
1-2	Mg	1.5	13

第1-2表

無機活物質番号	陰極活物質	電圧(V)	電流(mA)
2-1	Li	2.6	7
2-1	Zn	0.8	31
2-1	Mg	1.4	5
2-2	Li	2.7	14
2-2	Zn	0.9	48
2-2	Mg	1.5	10

-13-

## 特開昭55-161376(4)

Zn, Mgを用いているので電解質としては、各々濃度1mol/lのLiClO<sub>4</sub>、炭酸プロピレン溶液、NH<sub>4</sub>Cl飽和水溶液、濃度1mol/lのMg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、炭酸プロピレン溶液を使用した。

第1表、第2表および第3表に示された有機物の粉末に10wt%のカーボンブラックを混合して200mgに金圧約5トンのプレス圧で加圧成形して直径19.8mm、の円板状のメブレット形状にし、これをセパレータ6の上に充填する。無機活物質を第3表から選んだ場合は上記重量を300mgとした。

そしてステンレス鋼製蓋7を陰極活物質6の上のせ、金圧約10kgの圧力をかけながら、ステンレス鋼製蓋7とコパール2'とシム部接し、真空封止する。なお、製作工程中、リチウムを取り扱う作業はすべて乾燥アルゴン雰囲気中で行なった。このように形成した電池の結果を第1-1表〜第1-4表にそれぞれ示す。以下の表中の無機活物質5の番号は第1〜4表の番号と対応している。

-12-

第1-3表

無機活物質番号	陰極活物質	電圧(V)	電流(mA)
3-1	Li	2.5	7
3-1	Zn	0.8	25
3-1	Mg	1.4	6
3-2	Li	2.7	10
3-2	Zn	0.9	34
3-2	Mg	1.5	8

第1-4表

無機活物質番号	陰極活物質	電圧(V)	電流(mA)
4-1	Li	2.7	16
4-1	Zn	0.9	79
4-1	Mg	1.5	11
4-2	Li	2.8	38
4-2	Zn	1.3	95
4-2	Mg	1.5	26

ここで、電圧は、初期の起電力を示し、電流は、

-14-

-368-

初期の閉路電流を示す。

本実施例の電池は以下記のような優れた効果を得る。

(1) 第1炭、第2炭および第4炭の有機物を使用した場合エネルギー密度は、120Wh/kgと通常のマンガン乾電池にくらべ2倍程度大きい。また第3炭の有機物を使用したときのそれは210Wh/kgと3倍程度大きい。

(2) 小型、軽量化が実現できる。

〔Ⅰ-A〕

次に陰極炭層5として固体電解質を用いた場合の一実施例を説明する。

まず、ロバール製リングとステンレス鋼製底板7をシーラ形状する工程までは実施例〔Ⅰ-A〕と同様であるので省略する。

次に陰極炭と固体電解質5の積層プレスを次のようにして作る。

厚さ0.2mmのリチウムシートを20mmφに打ち抜き陰極炭層4とする。次に約100mgのLiIを外径20mmのペレット形状にプレス成形し

-15-

特開2005-101376(5)

陰極炭層5とする。次に第1炭、第3炭および第4炭に示された有機物の粉末に10wt%のカーボンブラックを混合し、その200mgを直径約5mmのプレスで加圧成形して直径19.8mmのペレット形状にし、これを陰極炭層6とする。第2炭から有機物を混合した場合には上記重量を560mgとし、

次に、分割ダイスの中に陰極炭層4、固体電解質5、陰極炭層6を順次積層して直径約100kgの圧力をかけディスク形状にしこれら3層を完全に密着させた後分割ダイスを取り去る。

次に上述の積層体を、前もってシーラ密着されたステンレス鋼製底板7の内面に、陽極炭層8を上面にして充満する。

ステンレス鋼製底板7を、陰極炭層8の上の中心、直径約10kgの圧力をかけながら、ステンレス鋼製底板7とロバール製リング2'と密着し、気密封止せしめ、本発明の電池を形成する。なお、これらの製作工程はすべて温度-60℃のアルゴン雰囲気で行った。このように形成した電池の結

-16-

果を第Ⅱ-1炭〜第Ⅱ-4炭にそれぞれ示す。

第Ⅱ-1炭

陽極炭物質番号	陰極炭物質	電圧(V)	電流(mA)
1-1	Li	2.6	374
1-2	Li	2.7	580

第Ⅱ-2炭

陽極炭物質番号	陰極炭物質	電圧(V)	電流(mA)
2-1	Li	2.5	192
2-2	Li	2.7	478

第Ⅱ-3炭

陽極炭物質番号	陰極炭物質	電圧(V)	電流(mA)
3-1	Li	2.6	100
3-2	Li	2.6	880

以下 余白

第Ⅱ-4炭

陽極炭物質番号	陰極炭物質	電圧(V)	電流(mA)
4-1	Li	2.6	374
4-2	Li	2.8	662

本実施例の電池とく第Ⅱ-1炭、第2炭、第4炭の有機物を使用した場合は、実施例〔Ⅰ-A〕と同様の優れた効果を得る。

また、第3炭の有機物を使用した場合のエネルギー密度は180Wh/kgと通常のマンガン乾電池にくらべ約3倍程度大きい。

〔Ⅱ-A〕

また、電解質層5として反応生成物を利用する場合の一実施例を以下に説明する。

まず、陰極炭層4を厚さ0.2mmのリチウムシートより20mmφの円板を打ち抜いて作る工程までは実施例〔Ⅰ-A〕と同様であるので説明を省略する。陰極炭層6は、第1炭〜第4炭の有機物の粉末300mgに約5mmのプレスで加圧成

-17-

-369-

-19-

形して直径19.8mmの円板状とする。

次に、分明メイスの中に陰極物質4と陽極物質5を順次充填して、金圧約100kgの圧力をかけ、両者を充分に接触させ、その接合面に陰極物質4のアルカリ金属と陽極物質5の反応によって陽極物質のアルカリ金属塩からなる固体電解質5の層を生成させた後、円板状の形状を取り出す。

次に上述の試片を、筒をもってシーム溶接されたステンレス鋼製容器8の内座に、陽極物質5を上面にして充填する。その後の気密閉止工程は実施例[Ⅰ-A]と同様なので、説明を省略する。なお、これらの製作工程はすべて解点-60℃のアルゴン雰囲気中で行った。このように形成した電池の結果を第Ⅰ-1表〜第Ⅰ-4表にそれぞれ示す。

第Ⅰ-1表

陽極物質番号	陰極物質	電圧 [V]	電流 [mA]
1-1	L <sub>1</sub>	2.4	3.7
1-2	L <sub>1</sub>	2.7	5.4

-19-

第Ⅰ-4表

陽極物質番号	陰極物質	電圧 [V]	電流 [mA]
4-1	L <sub>1</sub>	2.4	4.9
4-2	L <sub>1</sub>	2.7	7.8

本実施例の電池と(比較1表、第2表、第4表)の有機物を使用した場合は実施例[Ⅰ-A]と同様の優れた効果を有する。

また、第2表の有機物を使用した場合のエネルギー密度は210Wh/kgと通常のマンガン乾電池にくらべ3倍程度大きい。

さらに本実施例の電池は電解質の漏洩という懸念もなく長期使用が期待できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による電池の実施例を説明するための断面図。

1……セラミック製リング、2、3……コパー製リング、4……ステンレス鋼製底座、5……

-21-

特開2005-181376(6)

第Ⅰ-1表

陽極物質番号	陰極物質	電圧 [V]	電流 [mA]
1-1	L <sub>1</sub>	2.4	3.7
1-2	L <sub>1</sub>	2.7	5.4

第Ⅰ-2表

陽極物質番号	陰極物質	電圧 [V]	電流 [mA]
2-1	L <sub>1</sub>	2.3	9
2-2	L <sub>1</sub>	2.6	4.3

第Ⅰ-3表

陽極物質番号	陰極物質	電圧 [V]	電流 [mA]
3-1	L <sub>1</sub>	2.3	9
3-2	L <sub>1</sub>	2.5	5.4

以下 自由

-20-

陰極物質、5……電解質層(セパレータ)、6……陽極物質、7……ステンレス鋼製蓋。

特許代理人 内原 書

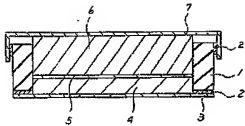
-22-

-370-

特開昭55-161376(7)

## 第1頁の続き

- ②発明者 松林寿夫  
東京都港区芝五丁目33番1号日  
本電気株式会社内
- ②発明者 田辺喜一  
東京都港区芝五丁目33番1号日  
本電気株式会社内
- ②発明者 河村卓郎  
東京都港区芝五丁目33番1号日  
本電気株式会社内



第 1 図